

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-045704  
(43)Date of publication of application : 14.02.2003

(51)Int.CI. H01C 7/02  
C08K 3/04  
C08K 3/08  
C08L 9/00  
H01B 1/20  
H01B 1/24

(21)Application number : 2001-231746 (71)Applicant : UBE IND LTD  
(22)Date of filing : 31.07.2001 (72)Inventor : OKUBO YOICHI  
ARITOMI TADATOSHI  
FUJIMOTO JUNICHI

## (54) CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION AND PTC ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new polymer composition showing PTC characteristics of the rising rate of its resistance being sensitive to temperature and the composition will not show fluidity, even after the temperature of the composition rises.

**SOLUTION:** This conductive polymer composition is prepared by scattering 5-150 pts.wt. of carbon block (B), having particle diameters of  $\leq 1 \mu\text{m}$  in 100-pts. wt. of crystalline trans-1,4-polybutadiene (A) having a trans-1,4, linkage in an amount of  $\geq 85\%$  and making crystal transitions. Alternatively, this polymer composition is prepared by making 5-2,000-pts.wt. of copper, nickel, an tin power (B) scattered in 100-pts.wt. of crystalline trans-1,4-polybutadiene, having trans-1,4- bond in the amount of  $\geq 85\%$  and making crystal transitions. This polymer composition shows the PTC characteristics.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-45704

(P2003-45704A)

(43)公開日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 C 7/02  
C 08 K 3/04  
3/08  
C 08 L 9/00  
H 01 B 1/20

識別記号

F I

H 01 C 7/02  
C 08 K 3/04  
3/08  
C 08 L 9/00  
H 01 B 1/20

データカード(参考)

4 J 0 0 2  
5 E 0 3 4  
5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-231746(P2001-231746)

(22)出願日

平成13年7月31日 (2001.7.31)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 大久保 洋一

千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 有富 忠利

千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 藤本 純一

千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性ポリマー組成物およびPTC素子

(57)【要約】

【課題】 抵抗の上昇率が温度に対して敏感  
であるPTC特性を示し、温度上昇後も流動性のない新  
規な導電性ポリマー組成物を提供する。

【解決手段】 (A)トランスー1, 4結合を8  
5%以上有する結晶性トランスー1, 4-ポリブタジエ  
ン 100重量部に (B)粒径1μm以下のカーボンブ  
ラック 5~150重量部を分散させた導電性ポリマー  
組成物であって、該(A)結晶性ポリマーが結晶転移す  
ることを特徴とする導電性ポリマー組成物。

(A)トランスー1, 4結合を85%以上有する結晶性  
トランスー1, 4-ポリブタジエン 100重量部に  
(B)銅、ニッケル、スズ粉末 5~2000重量部を  
分散させた導電性ポリマー組成物であって、該(A)結  
晶性ポリマーが結晶転移することを特徴とする導電性ポ  
リマー組成物。該導電性ポリマー組成物がPTC特性を  
示すことを特徴とする上記の導電性ポリマー組成物、及  
び該組成物を使用したPTC素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) トランスー1, 4結合を85%以上有する結晶性トランスー1, 4-ポリブタジエン100重量部に(B)導電性粉末5~150重量部を分散させた導電性ポリマー組成物であって、該(A)結晶性ポリマーが結晶転移することを特徴とする導電性ポリマー組成物及び、該(B)導電性粉末が、粒径1μm以下のカーボンブラックであることを特徴とする導電性ポリマー組成物。

【請求項2】 (A) トランスー1, 4結合を85%以上有する結晶性トランスー1, 4-ポリブタジエン100重量部に(B)導電性粉末5~2000重量部を分散させた導電性ポリマー組成物であって、該(A)結晶性ポリマーが結晶転移することを特徴とする導電性ポリマー組成物及び、該(B)導電性粉末が、銅、ニッケル、スズであることを特徴とする導電性ポリマー組成物。

【請求項3】 該導電性ポリマー組成物がPTC特性を示すことを特徴とする請求項1~2何れかに記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項4】 請求項1~3に記載の導電性ポリマー組成物を使用したことを特徴とするPTC素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、PTC特性を有する新規な導電性ポリマー組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 常温(室温)で抵抗が低く、温度上昇と共に抵抗が上昇する(電気抵抗が正の温度係数を持つ)特性を持つポリマーPTC素子は、電池、電子デバイスなどの異常時の過電流保護素子として用いられている。

【0003】 従来、導電性ポリマーのPTC素子としては、特開2000-21605号公報には、融点が100°C以上のポリエチレンと融点が100°C未満のコポリマーの混合物と金属硼素化物との組成物、特開平11-214203号公報、特開平11-5915号公報などには、高密度ポリエチレンなどの結晶性ポリマーとカーボンブラックなどの導電性フィラーとの組成物が開示されている。

【0004】 また、USP5, 837, 164、USP5, 985, 182、USP6, 074, 576、USP6, 090, 313(対応特開平10-116703号公報、特開平11-329076号公報、特開2000-188206号公報)などには、ナイロン11を含む半結晶性ポリマーと炭素基粒状導電性充填剤との組成物が開示され、140~200°Cの範囲内のスイッチング温度に於いて25°Cに於ける電気固有抵抗の少なくとも10<sup>3</sup>倍の電気固有抵抗を有することを特徴とすることが記載されている。

【0005】 また、特開平5-3103号公報には、放

射線架橋導電性ポリマー組成物などが開示されている。

【0006】 また、USP4, 980, 541(対応特表平4500745号公報及び特開平11-144907号公報)には、(i)PTC挙動を示し、(ii)20°Cにて0.01~100Ω·cmの抵抗率R<sub>cp</sub>を有し、(iii)(a)少なくとも5%の結晶度および融点T<sub>m</sub>を有する有機ポリマー、および(b)4.0未満のpHを有するカーボンブラックを含んでなる導電性ポリマー組成物が開示され、有機ポリマーとして、ポリエチレンなどのオレフィンのポリマーあるいはコポリマー、フッ素含有ポリマーなどが例示されている。4.0以上のpHを有するカーボンブラックを用いると高温でエージング後の組成物の安定性が損なわれるとの記載がある。

【0007】 また、USP5, 181, 006及びUSP5, 093, 036(対応特表平4-500694号公報)には、PTC挙動を示し、(1)結晶度が少なくとも5%である有機ポリマー、(2)室温でポリマーを溶解するのに適した活性溶媒、および(3)pHが4.0未満であるカーボンブラックを含んでなるポリマー厚膜インキが開示されている。上記の結晶性ポリマーとしては、1種以上のオレフィンのポリマー;少なくとも1種のオレフィンとこれと共に重合可能な少なくとも1種のモノマーのコポリマー、例えば、エチレン/アクリル酸、エチレン/アクリル酸エチルおよびエチレン/酢酸ビニル;ポリオクテナマーなどのポリアルケナマー;溶融成形可能なフルオロポリマー、例えばポリビニリデンフルオライドおよびそのコポリマー;および2種またはそれ以上のこのような結晶性ポリマーの混合物などが記載されている。

【0008】 また、USP4, 304, 987には、結晶性ポリマーとカーボンブラックとからなるPTC特性を示す組成物が開示されている。結晶性ポリマーとして、ポリエチレンなどのオレフィンのポリマーあるいはコポリマー、フッ素含有ポリマーなどが例示されている。組成物は、照射や加熱によって架橋されていることが好ましいとされている。開示されているPTC特性の様相として、130°C付近で抵抗値が極大を示し、それよりも高温域では抵抗が低下している。

【0009】 従来からのこれら組成物がPTC特性を示す要因として、一般に、次のように言われている。「カーボンブラック充填結晶性組成物の強いPTC効果は、ポリマー結晶の融解による熱膨張に伴うカーボンブラックの平均粒子間または凝集の距離の増大が原因である。」(Polymer 41(2000) p. 7279)。「低抵抗状態から高抵抗状態の遷移は、結晶の融解による体積膨張が原因である。」(Polymer Engineering and Science, July 1999(39) p. 1207)とされている。すなわち、結晶性ポリマーの溶融が特性の要因となる。

るため、素子の形状を保持するため、架橋などの工程が必要になる。

【0010】上記のポリマー組成物系のPTC特性は、次の機構で発現するといわれている。すなわち、組成物のポリマー成分の結晶融点より低温度では、ポリマー成分の非晶質領域に分散された導電性粒子が互いに接触されており、導電ルートが形成されて低抵抗をしめす。温度上昇により、ポリマー結晶領域が融解して非晶質領域の体積が増大し導電性粒子の粒子間距離が増大して、導通回路の接触が切斷し高抵抗を示す。そして、組成物の温度が常温に下がると、非晶質領域の体積の減少により導電性粒子間の距離が近づいて、導電ルートが再形成されて低抵抗になる。

【0011】しかし、これらのPTC挙動はポリマーの融解を利用するため、形状を保持するためには、放射線架橋などの流動防止の特殊な工程が必要である。また、ポリマーの融解は遅いのでPTC挙動が緩慢となる場合があり、より鋭敏な動作が望まれていた。また、PTC挙動は、場合によっては、従来の作動温度より、さらに低温で作用することが望まれる場合があり、改善が望まれていた。また、従来のポリマーPTC素子は、繰り返し安定性が悪い場合があり、改善が望まれていた。またPTC特性により抵抗が急激に上昇する温度より高温でNTC（電気抵抗が負の温度係数を持つ）特性を示す場合があり、NTC特性を示す温度とPTC動作温度が近いため、改善が望まれていた。

【0012】また、トランス1, 4-ポリブタジエンは、結晶多形であり、50～80°C付近で可逆相転移することが知られている。すなわち、低温相での結晶形は单斜相であるが、高温で擬六方晶に変化するといわれている。（例えば、Polymer Preprints, Japan Vol. 49, No. 8 (2000) 参照）

また、Polymer Handbook 3rd. editionには、トランスポリブタジエンは、結晶相として Modification I と II があり、それぞれ、密度が 0.97 g cm<sup>-3</sup>、0.93 g cm<sup>-3</sup> とされており、75°Cで Modification I から Modification II に転移が起こることが記載されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、PTC特性を有する新規な導電性ポリマー組成物の提供を目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) トランス-1, 4結合を85%以上有する結晶性トランス-1, 4-ポリブタジエン 100重量部に (B) 導電性粉末 5～150重量部を分散させた導電性ポリマー組成物であって、該(A)結晶性ポリマーが結晶転移する

ことを特徴とする導電性ポリマー組成物及び、該(B)導電性粉末が、粒径 1 μm 以下のカーボンブラックであることを特徴とする導電性ポリマー組成物に関する。

【0015】また、本発明は、(A) トランス-1, 4結合を85%以上有する結晶性トランス-1, 4-ポリブタジエン 100重量部に (B) 導電性粉末 5～200重量部を分散させた導電性ポリマー組成物であって、該(A)結晶性ポリマーが結晶転移することを特徴とする導電性ポリマー組成物及び、該(B)導電性粉末が、銅、ニッケル、スズであることを特徴とする導電性ポリマー組成物に関する。

【0016】また、本発明は、該導電性ポリマー組成物がPTC特性を示すことを特徴とする上記に記載の導電性ポリマー組成物に関する。

【0017】また、本発明は、上記に記載の導電性ポリマー組成物を使用したことを特徴とするPTC素子に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる (A) トランス-1, 4-ポリブタジエンは 50°C から 80°C で結晶転移を行う。該ポリマーが固相状態での結晶転移により、体積が増大することが好ましく、さらに結晶転移による体積は急激に増大することが好ましい。本トランス-1, 4-ポリブタジエンの結晶化度は、結晶化度 10～70% が好ましい。結晶化度の測定方法は、X線回折による方法、密度による方法、示差熱測定による方法などが挙げられる。例えば、示差熱による結晶化度は、結晶化度 100% の融解熱に対する、測定試料の融解熱の比で表すことができる。

$$\chi = \Delta H / \Delta H_0$$

結晶は、低温安定型と高温安定型とがあり、転移温度で転移する。その際、体積変化を伴う。このことは、本発明の結晶性ポリマーが結晶転移点付近で線膨張率が急激に増大することから判る。本発明の導電性ポリマー組成物は、温度 90°C より低い温度でPTC特性を示すことを特徴とする。

【0019】本発明のポリマーPTC素子のPTC特性の発現機構は、上記の従来からポリマーPTC素子のように融解によるものでなく、結晶性ポリマーが結晶転移することによるものであることを特徴とする。

【0020】トランス-1, 4-ポリブタジエンとしては、トランス-1, 4-結合の含量が IRスペクトル、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 等スペクトルからの算出で、通常 85% 以上、好ましくは 90% 以上、さらに好ましくは 99% 以上のものを用いることができる。トランス-1, 4結合の含有率が上記の範囲よりも低くなると、即ちポリマーの規則性が小さくなるから結晶化度が下がることになって好ましくない。

【0021】トランス-1, 4-ポリブタジエンの重量平均分子量は、特に限定はないが、好ましくは、1万～

12万である。重量平均分子量が上記よりも大きいと、結晶化度が低下したり加工性が困難な場合があり、好ましくない。上記よりも小さいと、強度、韌性が劣る場合があり、好ましくない。ここで重量平均分子量とは、ポリスチレンを標準物質としゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、溶媒としてo-ジクロロベンゼンを用いて求めたものである。また、分子量分布、すなわち、重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比、 $M_w/M_n$ が3以下であることが好ましい。トランス-1, 4-ポリブタジエンの融点は、好ましくは、120~145°Cである。

【0022】また、本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、低温結晶構造から高温結晶構造へ結晶転移する。このことは、示差走査型熱量計(DSC)の測定で、結晶転移に伴う発熱が起こっていることから判る。この結晶転移温度が50~80°Cであり、分子量、ミクロ構造などによって変えることができる。かつ、2つの結晶構造間の転移速度が速く、組成物としてのPTC特性が優れている。また、相転移に伴う発熱は、50~250J/gが好ましく、80~200J/gであることがさらに好ましい。結晶化度は、DSC測定で融点での発熱で評価でき、5%以上が好ましい。

【0023】ここで、融点、結晶転移点は、示差走査型熱量計(DSC)の測定は以下によって行なうことができる。窒素雰囲気下、まず一定温度で昇温し、200°Cで完全に融解させた後、一定温度で30°Cまで降温し再結晶化し、再度200°Cまで昇温する。2回目の昇温時の示差熱を測定し融解に相当するピークのピーク点、結晶転移に相当するピークのピーク点を融点、結晶転移点とする。

【0024】本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンには、アミン-ケトン系、芳香族第2級アミン系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系、ベンツイミダゾール系、ジチオカルバミン酸系、チオウレア系、アリシン酸系、有機チオ酸系、特殊ワックス系、また2種類以上の混合系等の抗酸化剤、光安定剤、熱安定剤、難燃剤等を添加することによってポリマーの安定性、寿命を伸ばすことができる。抗酸化剤としては、たとえばトリス(ノニルフェニル)ホスファイト、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどである。

【0025】さらに、有機系核剤、無機系核剤、または高融点ポリマー核剤などの結晶核剤を0.01~6wt%添加することができる。

【0026】また、本発明の特徴に悪影響を及ぼさない限りにおいて、他のポリマー、結晶性ポリマーあるいは無定形ポリマーを添加してもよい。

【0027】本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、公知の重合方法によって製造することができる。

【0028】触媒として、バナジウム系、チタン系、ニ

ッケル系、コバルト系、バリウム系、リチウム系触媒などを用いることができる。このうち、バナジウム系、チタン系が特に好適である。バナジウム系触媒としては、例えば、バナジウムトリアセチルアセトナート、三塩化バナジウムTHF錯体、オキシ三塩化バナジウム、ナフテン酸バナジウムなどが挙げられる。助触媒として、周期律表第I~III族主元素金属の有機金属化合物、有機金属ハロゲン化合物、水素化有機金属化合物、またはアルモキサンからなる触媒系を用いることができる。中でも、有機金属ハロゲン化合物、具体的にはセスキエチルアルミニウムクロライド(EASC)、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)などのクロル化有機アルミニウム化合物を好ましく用いることができる。単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。上記の触媒及び助触媒の組合せとしては、バナジウムトリアセチルアセトナート、セスキエチルアルミニウムクロライド(EASC)、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)の組合せを好適に用いることができる。

【0029】重合法としては、溶媒を用いて行う溶液重合、触媒を担体に担持して用いる気相重合、ブタジエンモノマーを媒体とするバルク重合などが採用できる。

【0030】溶液重合で使用できる溶媒としては例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ミネラルオイルなどが挙げられる。

【0031】各々の重合方法においては、通常、重合時間が1分~12時間、好ましくは5分~2時間、重合温度が-20~100°C、好ましくは-10~70°Cで行なうことができる。

【0032】本発明においては、特に限定されないが、前記の触媒系でブタジエンの重合を行うことができる。ただし、ポリマー物性を損なわない範囲において少量の異種オレフィン、共役ジエン、又は非共役ジエンとの共重合を行ってもよい。オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1, 4-メチルベンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、ノルボルネン、シクロヘキサン、トリメチルビニルシランなどが挙げられる。共役ジエンとしては、イソブレン、2, 3-ジメチルブタジエン、1, 3-ベンタジエン、2-メチル-1, 3-ベンタジエン、4-メチル-1, 3-ベンタジエン、2, 4-ヘキサジエンなどが挙げられる。非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1, 5-ヘキサジエンなどが挙げられる。

【0033】本発明における(B)導電性粉末としては、黒鉛、カーボンブラック粉末、炭素繊維、カーボンウィスカ、金属導電性粉末、炭素や金属の薄膜をコーティングした無機化合物などが挙げられる。カーボンブラック粉末としては、粒径が小さく微細なもの、ストラ

クチャーが発達しているもの、グラファイト化が進んでいるものを用いることができる。好ましくは、一次粒径1ミクロン以下のものが良好に使用され、20～100nm程度のものが特に良好に用いることができる。カーボンブラック粉末としてはアセチレンブラック、ケッチエンブラック、ニテロンなどが挙げられる。カーボンブラックとしては、形状、特性が種々のものが用いることができる。例えば、pHが6～10のものが好ましく用いることができる。

【0034】導電性粉末として用いるニッケル(Ni)、銅(Cu)、錫(Sn)としては、形状、特性が種々のものを用いることができる。例えばニッケル粉末では平均粒径0.1～10ミクロン、好ましくは0.5～7ミクロンが良好に用いることができる。見掛け密度としては0.3～4g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.5～2.7g/cm<sup>3</sup>が良好に用いることができる。これらは、単独でも混合して用いてもよく、これらの合金を用いてもよい。

【0035】上記のカーボンブラックと金属導電性粉末との混合物を導電性粉末として用いても良い。該混合物を用いる場合は、カーボンブラックと金属導電性粉末との割合は、カーボンブラック：金属導電性粉末=20～0.1:1(重量部)が好ましい。

【0036】本発明のポリマー組成物の組成割合は、(A)結晶性トランス-1,4-ポリブタジエン 100重量部に(B)導電性粉末がカーボンブラックの場合5～150重量部、好ましくは5～70重量部である。(B)導電性粉末が銅、ニッケル、スズの場合は5～2000重量部、好ましくは400～1000重量部である。(B)導電性粉末の割合が上記のよりも小さないと、室温での導電性が十分でない。(B)導電性粉末の割合が上記のよりも大きいと、十分に分散しにくくなり、組成物の機械的強度が低下するので好ましくない。

【0037】各成分の混合方法は、一般的に樹脂組成物の混練り方法として用いられる方法が挙げられる。混練機としては、ブランダー、一軸押出機、二軸混練機、バンパリーミキサー、加熱ロール、ニーダー、ミキシングロール、三本練りロール、プラネタリーミキサーなどを用いることができる。

【0038】上記のような各成分を混練りして得られるポリマー組成物は、射出成形、ブロー成形、押出成形等によって、シート状、成形品、フィルム、パイプ、チューブなどの任意の形状に成形できる。また、該ポリマーの良溶媒に溶解してインキにし、ドクターブレードなどにより、電極上に塗布し、PTC素子を形成してもよい。

【0039】本発明のポリマー組成物は、比較的低い温度でPTC挙動を示し、繰り返し動作させた後も抵抗の上昇が小さい優れた特性を有している。本発明におけるPTC挙動とは、25°Cにおける比抵抗R<sub>1</sub>に対してそ

の温度での比抵抗R<sub>2</sub>との比が、10g(R<sub>2</sub>/R<sub>1</sub>) $\geq$ 1.5として与えられるような温度Txが少なくとも1つは存在することであり、好ましくは10g(R<sub>2</sub>/R<sub>1</sub>) $\geq$ 4である。本発明の組成物において、このようなTxは、結晶性ポリマーの相転移温度より上かつ融点より下に存在する。

【0040】トランスPBを用いた組成物にあっては、低温(0～60°C)で比抵抗が10<sup>-1</sup>～10<sup>4</sup>Ωcmであり、高温(80～100°C)で比抵抗が10<sup>3</sup>～10<sup>10</sup>Ωcmである。

【0041】また、本発明の組成物は、PTC素子としての繰り返し使用による抵抗の変化が少ない特徴を有している。

【0042】また、本発明の組成物は、PTC素子として、Txとなる温度が40～50°Cをもって連続しており、PTC素子としての高抵抗を示す温度に幅がある特徴がある。

【0043】また、本発明の組成物は、PTC素子として、PTC特性カーブが急峻である、すなわち、抵抗の上昇率が温度に対して敏感である特徴を有している。例えば、低抵抗から高抵抗への変化率が10<sup>3</sup>である温度変化が15°C以内である。

【0044】また、本発明の組成物は、従来の結晶性ポリマーの溶融によるものとはPTC特性の発現機構が異なり、結晶変換によりPTC特性を発現するため、融点よりも比較的低い温度でPTC特性を示すため、形状が保持することができる。従来のポリエチレン系組成物のように、架橋(クロスリンク)などの工程が不要である。

【0045】本発明の組成物を用いたPTC素子は、回路保護素子、温度感応スイッチなど、さらに具体的には、トランス、モーターの加熱保護、回路のIC、LSIの加熱、過電流保護、電池パックの加熱、過電流保護、コンピュータおよび周辺機器の加熱、過電流保護などに好適に用いることができる。また、本発明の組成物は、従来のものに比べて、動作温度付近で、圧力に対して変形が小さく、種々の用途に好適である。

【0046】

【実施例】「トランス-1,4結合の含量」とは、日本電子製回折格子赤外分光光度計(FT-IR)JIR-5500を用い、KBr錠剤法で求めたIRスペクトルから算出した。すなわち、トランス-1,4結合に相当する966cm<sup>-1</sup>付近のピーク、シス-1,4結合に相当する730cm<sup>-1</sup>付近のピーク、及びビニル結合に相当する912cm<sup>-1</sup>付近のピークの各面積を求め、各ピーク面積の和でトランス-1,4結合の含量とした。

【0047】「融点」及び「結晶転移点」は以下のように求めた。セイコー電子工業株式会社製SSC5200

の示差走査型熱量計 (DSC) を用い、アルミ製サンプルパンに試料10mgを入れシールしたものを、窒素雰囲気下、まず室温より10°C/分で昇温し、200°C 5分加熱することにより完全に融解させた後、10°C/分で30°Cまで降温し5分間再結晶化し、再度10°C/分で200°Cまで昇温した。2回目の昇温時の示差熱を測定し融解に相当するピークのピーク点、結晶転移に相当するピークのピーク点をそれぞれ「融点」、「結晶転移点」とした。

【0048】(参考例1) トランスー1, 4-ポリブタジエンの合成

十分に窒素置換したオートクレーブ中にトルエン37.5Lを入れ、ブタジエン12.5Lを加えた後、触媒としてオキシバナジウムトリクロライドVOC1<sub>3</sub>を250mmol, 助触媒としてジエチルアルミニウムクロライド(DEAC) 1250mmol加え重合を開始した。重合は窒素雰囲気下、-5°Cで30分間行った。重合溶液は2倍量の回収エタノールに加えて、重合体を析出沈殿させ回収した。回収したポリマーは、エタノールにより洗浄した後、老化防止剤イルガノックス1075を3wt%混合し、乾燥させた。この時得られたポリブタジエンは、収量4.8kg, 重量平均分子量は11.2万、トランスー1, 4結合の含量は99%，融点は131°C、結晶転移点は72°Cであった。結晶転移での発

熱は、112J/gであった。融点での発熱は、55J/gであり、結晶化度100%での理論値を85J/gとすると、結晶化度は65%であった。図1に、DSCチャートを示した。図2に、島津製作所製TMA-50で室温から120°Cの範囲で5°C/分の昇温で測定した線膨張率vs温度を示した。線膨張率が結晶転移点付近で急激に増大しており、体積増大していることを示す。

【0049】実施例(1~6) 参考例1で製造されたトランスー1, 4-ポリブタジエン100重量部と所定量のカーボンブラック(ニテロン)を配合、ブランダーを用い190°Cでシート状に成形して、試料を製造した。いずれの試料もPTC特性を示した。表1に条件と結果をまとめた。実施例5の素子を、室温と85°Cとの間で6回繰り返し動作させたが、室温での低抵抗および高温での高抵抗が安定していた。(図3)

【0050】実施例(7~11) 参考例1で製造されたトランスー1, 4-ポリブタジエン100重量部と所定量のニッケル粉末を配合、ブランダーを用い190°Cでシート状に成形して、試料を製造した。いずれの試料もPTC特性を示した。表2に条件と結果をまとめた。

【0051】

【表1】

実施例	ニテロン (重量部)	低温時抵抗(R <sub>1</sub> )		高温時抵抗(R <sub>2</sub> )		log(R <sub>2</sub> /R <sub>1</sub> )
		測定温度 (°C)	比抵抗 (Ω·cm)	測定温度 (°C)	比抵抗 (Ω·cm)	
1	30	25	1. E+05	85	1. E+09	4.0
2	36	25	8. E+01	85	9. E+07	6.1
3	34	25	2. E+02	85	1. E+09	6.7
4	32	25	4. E+02	85	1. E+09	6.4
5	39	25	5. E+01	85	6. E+07	6.1

【0052】

【表2】

実施例	ニッケル (重量部)	低温時抵抗(R <sub>1</sub> )		高温時抵抗(R <sub>2</sub> )		log(R <sub>2</sub> /R <sub>1</sub> )
		測定温度 (°C)	比抵抗 (Ω·cm)	測定温度 (°C)	比抵抗 (Ω·cm)	
6	400	25	5. E+04	85	1. E+09	4.3
7	600	25	7. E+01	85	1. E+09	7.2
8	800	25	7. E+00	85	1. E+09	8.2
9	700	25	3. E+00	85	3. E+05	5.0
10	750	25	9. E+00	85	1. E+09	8.0

【0053】

【表3】

商品名	グレード	メーカー	一次粒径	D <sub>H</sub>	比表面積	見掛け密度
			nm			
ニテロン	#10改良品	新日本鉄カーボン(株)	36	1.9	58	-
ニッケル	#123	山石金属(株)	3E+3~7E+3	-	-	1.8~2.7

【発明の効果】本発明の組成物は、抵抗の上昇率が温度に対して敏感であるPTC特性を示し、温度上昇後も流動性のないPTC素子を得ることができる。

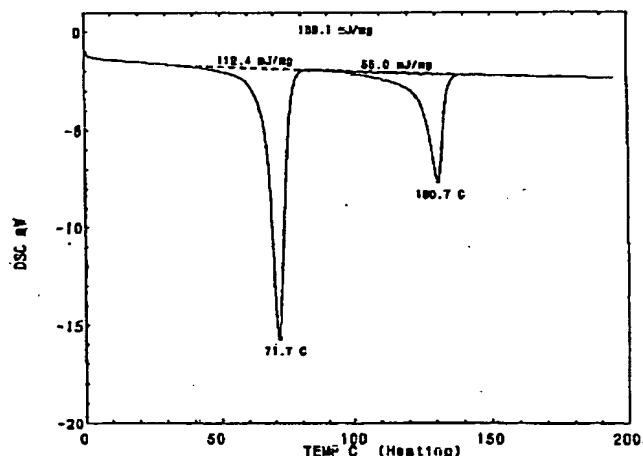
【図面の簡単な説明】

【図1】DSC

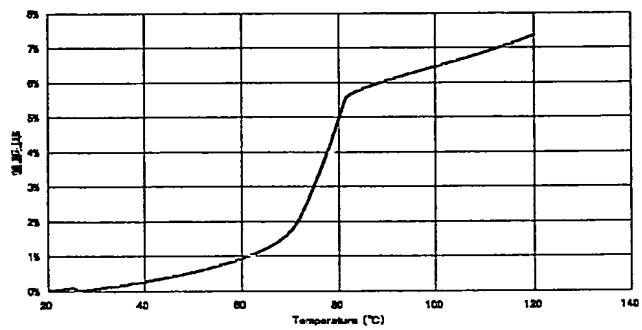
【図2】線膨張率

【図3】本発明の実施例5の組成物のPTC挙動を示したものである。

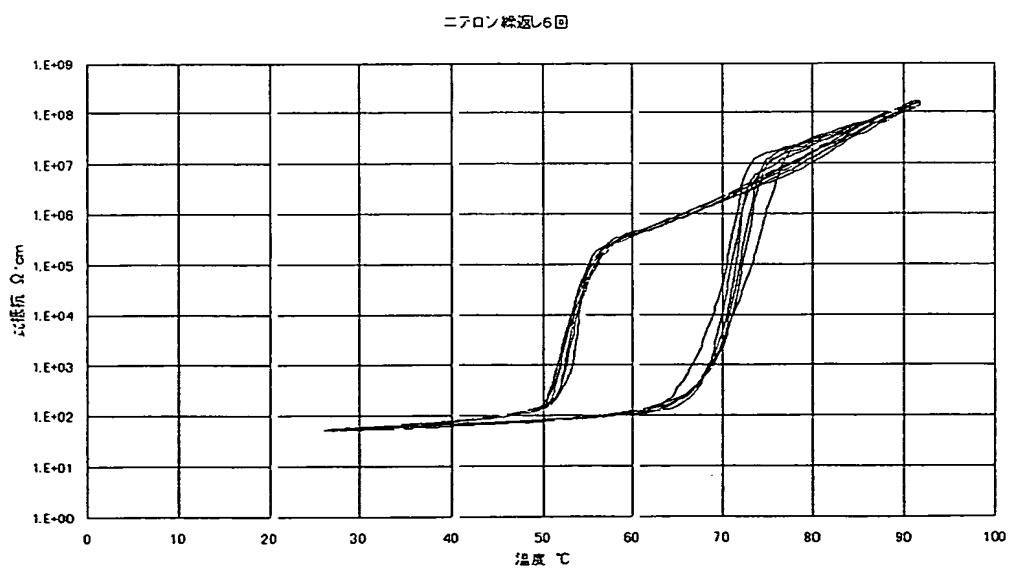
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H 0 1 B 1/24

識別記号

F I

H 0 1 B 1/24

(参考)

Z

F ターム(参考) 4J002 AC051 DA036 DA076 DA086  
DA116 FD116 GQ00  
5E034 AC20 ED05  
5G301 DA06 DA10 DA13 DA18 DA42  
DD10